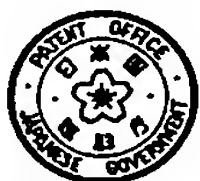


(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56143241 A**

(43) Date of publication of application: **07.11.81**

(51) Int. Cl

C08L 83/10
C08K 3/10

(21) Application number: **55047579**

(22) Date of filing: **11.04.80**

(71) Applicant: **TOSHIBA SILICONE CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMA KEIICHIRO**
SATO HIDEO

(54) POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compsn. which is suitable for the potting of electrical parts, has excellent heat resistance and can form suitable gel-like material, consisting of a specified polyorganosiloxane, a polyorganohydrogensiloxane and a platinum compd. catalyst.

CONSTITUTION: A polyorganohydrogensiloxane (B) contg. an average of more than two hydrogen atoms bonded to a silicon atom per molecule, and a catalytic

amount of a platinum compd. (C) such as chloroplatinic acid, are blended with a polyorganosiloxane (A) having a viscosity at 25°C of 50W100,000cp and contg. an average of 0.7W1.8 vinyl groups bonded to a silicon atom per molecule and in which the remaining org. groups bonded to a silicon atom are monvalent hydrocarbon groups contg. no aliphatic unsaturated bonds, to produce the desired compsn. The component B is used in such an amount as to give 0.5W5 hydrogen atoms bonded to a silicon atom per one vinyl group bonded to a silicon atom of the component A.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—143241

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 83/10
C 08 K 3/10

識別記号
CAM

庁内整理番号
7019—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ ポリオルガノシロキサン組成物

⑯ 特 願 昭55—47579
⑰ 出 願 昭55(1980)4月11日
⑱ 発 明 者 仲間敬一郎
太田市西新町46—2

⑲ 発 明 者 佐藤英雄
太田市大字矢場2869の1
⑳ 出 願 人 東芝シリコン株式会社
東京都港区新橋3丁目3番9号
㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオルガノシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A) ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.7～1.8個存在し、ケイ素原子に結合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含み置換または非置換の1価の炭化水素基であり、25℃における粘度が50～100,000 cPである直鎖状および／または分岐状のポリオルガノシロキサン。ただし、該ポリオルガノシロキサンのうち少なくとも50%以上の分子は、ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に1個のみ存在する。

(B) ケイ素原子に結合せる水素原子が1分子中に平均2を超える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン。ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.5～5となる量、および

(C) 触媒量の白金化合物

から成ることを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。

2. (A)のケイ素原子に結合せるビニル基が分子末端に存在する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. (A)が実質的に直鎖状ポリオルガノシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
4. (A)のうち40～85%の分子は、1分子中にケイ素原子に結合せるビニル基が1個のみ存在する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
5. (A)のケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.75～1.4個である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
6. (A)のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基が、メチル基およびフェニル基から成る群より選ばれた1価の炭化水素基であり、該フェニル基の量は全有機基中の50モル%

- 以下である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
7. (A)のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基がメチル基である、特許請求の範囲第6項記載の組成物。
 8. (A)の25℃における粘度が500～5,000cPである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 9. (A)が、両末端にケイ素原子に結合せるビニル基を有するポリオルガノシロキサンと、ビニル基を有しない直鎖状および／または分岐状のポリオルガノシロキサンを、必要があればビニル基を含み環状ポリオルガノシロキサンとともに、平衡化することによつて合成されたものである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 10. (B)が直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 11. (B)のケイ素原子に結合せる有機基がメチル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- 3 -

め、透明な弾性体を得られることが記載されている。この反応はケイ素原子に結合した水酸基の縮合反応によるために水を形成し、また触媒として有機カルボン酸の金属塩、第4級アンモニウム化合物、またはアミンを用いるために、用途によつては形成した水や触媒の影響による耐熱性や電気的性質の低下、触媒の毒性などを考慮しなければならず、用途的に制約を受ける。

一方、ケイ素原子に結合せるビニル基を有するポリオルガノシロキサンと、ケイ素原子に結合した水素原子を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを白金化合物の存在下に反応せしめてゲル状ないしゴム状の硬化ポリオルガノシロキサンを得ることは、特公昭33-9969号公報、特公昭44-31476号公報などによつて公知であり、特に高い機械的強度が必要な場合には、特公昭45-9476号公報に示されるように、ビニル基を有するポリオルガノシロキサンの一部として四官能性シロキサン単位を含むものが推奨されている。このような反応

- 5 -

物。

12. (B)の量が、(B)のケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.8～1.8となる量である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
8. 発明の詳細な説明

本発明は、常温またはわずかの加熱により、プラスチックや金属などの基材に対して優れた粘着性を有し、かつ耐熱性に優れ、物性変化のない安定なゲル状物を形成しうるポリオルガノシロキサン組成物に関する。

従来、硬化してゲル状ないしゴム状のポリオルガノシロキサンを形成しうる組成物については各種の技術が知られており、電気・電子器のポツティング、エンキャプシュレーション、外科手術における埋込材などとして広く用いられている。例えば特公昭41-1631号公報には、ケイ素原子に結合せる水酸基を有する直鎖状および樹脂状のポリオルガノシロキサンの無溶媒流動性混合物を高圧に加熱して硬化せし

- 4 -

機構によれば、触媒として微量の白金化合物を用いるので触媒の悪影響について考慮する必要がないこと、比較的短時間の加熱で硬化するのでポツティングやエンキャプシュレーションの工程上有利であること、他の添加剤との組み合わせにより難燃性のものを得やすいことなどの利点がある。上記の公報に開示されている方法では、ケイ素原子に結合せるビニル基を完全に反応に与らせるために、該ビニル基1個あたり、ケイ素原子に結合せる水素原子が1～3個存在するように両ポリシロキサンを配合して硬化せしめているが、このような方法によつては、比較的硬い、ゴム弾性を持った透明硬化物や、これに無機質充填剤を配合することによつて得られるゴム状弾性体を得るには適しているが、比較的柔らかく、衝撃吸収性の大きいゲル状物は得られない。こうした柔らかいゲル状物を得るには、特開昭48-17847号公報に示されるように、ケイ素原子に結合せる水素原子の量を、ケイ素原子に結合せるビニル基1個あたり1個以

- 6 -

下で、かつポリオルガノハイドロジェンシロキサン1分子中に平均1.4～1.8個に相当する量存在せしめるか、特開昭54-15957号公報の特許請求の範囲および特開昭54-48720号公報の望ましい範囲に示されるように、該水素原子の量を該ビニル基1個あたり0.3～0.8付近という、比較的少量存在せしめることにより、未反応のビニル基を残し、かつ、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとして、特開昭54-15957号公報ではメチルビニルフェニルシロキシ基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン、特開昭54-48720号公報ではケイ素原子に結合せる少なくとも2個のビニル基と1個の水酸基を1分子中に含有するポリシロキサンを用いることが提案されている。

しかし、このようなゲル状に硬化しうる組成物ないしそれより得られたゲル状物には、共通して次のような欠点がある。

- ① 粘着性が小さいため基材に密着せず、電子機器部品などのポッティングに用いた場合、

- 7 -

混合液の配合誤差で、ゲル状物の柔らかさに著しい差を生ずる。

- ② 特開昭54-15957号公報に示されるようなメチルビニルフェニルシロキシ末端基は合成が困難である。

また、柔らかいゲル状の硬化ポリオルガノシロキサンを得る他の方法として、通常のゴム状に硬化しうるポリオルガノシロキサン組成物に、相溶性のある不活性のポリオルガノシロキサン、たとえばトリメチルシロキシ基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサンを添加して硬化せしめる方法もある。しかしこの場合、十分に柔らかい硬化物を得るには多量の該不活性ポリシロキサンの添加を必要とするので、硬化後に該不活性ポリシロキサンが表面に滲み出て、硬化生成物の粘着性が全く阻害されたり、部品を汚すという問題がある。

本発明は、これらの欠点をなくし、基材への粘着性に優れ、かつ耐熱性に優れ、物性変化のない安定なゲル状物に硬化しうるポリオルガノ

部品とゲル状物との間に間隙を生じ、そこから湿気が侵入して腐食や絶縁不良の原因となる。

- ② ゲル状物を保護するために、その表面を、前述の特公昭45-9476号公報に示されるような、ゲル状物と同様の付加反応によるゴム状に硬化しうる組成物で被覆して硬化せしめることにより、シリコンゴム層を形成することが行われるが、この場合、該組成物に含まれるポリオルガノハイドロジェンシロキサン中のヒドロシリル基とゲル状物中の未反応のビニル基が付加反応を起こし、ゲル状物に新たな架橋形成がなされるので、ゲル状物が硬くなってしまう。
- ③ ゲル状物中に残存するビニル基が高温で酸化されるので、酸化性雰囲気における耐熱性が悪い。
- ④ 組成物中のポリオルガノハイドロジェンシロキサンの量が少ないので、硬化直前の配合作業の際に、該シロキサンないしそれを含む

- 8 -

シロキサン組成物を提供するものである。

すなわち本発明は、

- (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.7～1.8個存在し、ケイ素原子に結合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含み置換または非置換の1価の炭化水素基であり、25℃における粘度が50～100,000 cPである直鎖状および／または分岐状のポリオルガノシロキサン、ただし、該ポリオルガノシロキサンのうち少なくとも50%以上の分子は、ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に1個のみ存在する、
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子が1分子中に平均2を超える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.5～5となる量、および
- (C) 触媒量の白金化合物から成ることを特徴とするポリオルガノシロキ

- 9 -

- 10 -

サン組成物に関する。

これを説明すると、本発明は、従来用いられてきた1分子中に2個またはそれ以上のビニル基を含むポリオルガノシロキサンの一部に代えて、1分子中にビニル基が1個のみ存在するポリオルガノシロキサン(以下、モノビニルポリオルガノシロキサンという)を主として用いることを特徴としている。これにより、硬化の際に未反応のビニル基を残存せしめることなくゲル状物を形成するので、残存するビニル基による耐熱性の低下もなく、また、その表面に付加反応によるシリコーンゴム被覆層を形成せしめる際に、ゲル状物の中で架橋が進行してゲル状物が硬くなる現象もない。

本発明で用いられる(A)成分のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合せるビニル基を1分子中に平均0.7~1.8個、好ましくは0.75~1.4個有するものである。ビニル基の量が0.7個より少ないと、架橋に与らないポリオルガノシロキサンが増加して、硬化して得られたゲ

- 11 -

ポリオルガノシロキサン中のモノビニルポリオルガノシロキサンの割合は、分子として40~85%であり、ケイ素原子に結合せるビニル基を2個ないしそれ以上有するポリオルガノシロキサンが若干残存することが好ましい。

(A)のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合せる有機基のうち、前述のビニル基以外のものとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基のようなアラルキル基、およびクロロメチル基、シアノエチル基、3,3,5-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示されるが、合成の容易なこと、未硬化の状態で取扱いやすいこと、ゲル状物の耐熱性や物理的性質から、メチル基であることが好ましい。また、耐熱性を要求されるときは全有機基中の8モル%まで、特に高い耐熱性、耐放射線性、または高い屈折

- 13 -

率を要求されるときは全有機基中の50モル%までのフェニル基を導入することが推奨される。粘度は25℃において50~100,000cP、好ましくは300~5,000cPの範囲から選ばれる。ポツティングに用いられるときは、500~1,500cPの範囲が最も好ましい。50cPよりも低いと流れやすく、また反応後の物理的性質が悪い。また100,000cPを超えると作業性が悪くなる。

ル状物の物理的性質および基材への粘着性が著しく低下する。またビニル基の量が1.8個より多いと、ビニル基を残存せしめずに柔かいゲル状物を得るという本発明の特徴を発揮することができないので、柔軟性か耐熱性のいずれか一方を犠牲にしなければならない。また、(A)のポリオルガノシロキサンの分子のうち30%以上がモノビニルポリオルガノシロキサンであることが必要である。モノビニルポリオルガノシロキサン分子の割合が30%より少ないと、本発明の特徴である、粘着性で、かつ耐熱性に富んだゲル状物は得られない。モノビニルポリオルガノシロキサンが100%でも、一応は本発明の目的である粘着性で、かつ耐熱性のゲル状物が得られるが、この場合、(B)成分との反応において単に極端な分岐状ポリマーを形成し、分子の二次的なからみ合いを除いて化学的に架橋構造を形成しないので、静置するとやがては流動するような超高粘度のゲルが得られる。そこで、柔軟さとともに適度の形状保持性を保つには、

- 12 -

(A)のポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状でもよく、また両者の混合物でもよいが、合成の容易さと、ゲル状物に適度の柔軟さを与えることから、実質的に直鎖状であることが好ましい。少量の環状ポリオルガノシロキサンが共存してもさしつかえないが、ケイ素原子に結合せるビニル基を有していたとしても反応性が低く、粘着性を持ったゲル状物の形成には寄与しない。ポリオルガノシロキサン中のビニル基は、分子の途中のケイ素原子、末端のケイ素原子のいずれに結合して

率を要求されるときは全有機基中の50モル%までのフェニル基を導入することが推奨される。粘度は25℃において50~100,000cP、好ましくは300~5,000cPの範囲から選ばれる。ポツティングに用いられるときは、500~1,500cPの範囲が最も好ましい。50cPよりも低いと流れやすく、また反応後の物理的性質が悪い。また100,000cPを超えると作業性が悪くなる。

(A)のポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状でもよく、また両者の混合物でもよいが、合成の容易さと、ゲル状物に適度の柔軟さを与えることから、実質的に直鎖状であることが好ましい。少量の環状ポリオルガノシロキサンが共存してもさしつかえないが、ケイ素原子に結合せるビニル基を有していたとしても反応性が低く、粘着性を持ったゲル状物の形成には寄与しない。ポリオルガノシロキサン中のビニル基は、分子の途中のケイ素原子、末端のケイ素原子のいずれに結合して

- 14 -

もよいが、反応速度や反応によるゲル状物形成効果から、末端のケイ素原子に結合することが好ましい。

このようなポリオルガノシロキサン(A)は、例えば両末端にケイ素原子に結合せるビニル基を有するビニル基含有ポリオルガノシロキサンと、ビニル基を含まぬ直鎖状ないし分岐状のポリオルガノシロキサンを、必要があればビニル基を含まぬ環状ポリオルガノシロキサンとともに前述の粘度範囲を実現する平均分子量と該ビニル基の量を満足するように配合し、硫酸、塩酸、活性白土などの酸触媒、または水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ触媒の存在下に、常法によりシロキサンの切断、平衡化を行うことによつて合成される。この場合、原料の一部として環状ポリシロキサン、特にビニル基を含まぬ環状ポリシロキサンを併用してもよい。平衡化ののち、常法により触媒を除去し、減圧で加熱することにより、副生した、ないし未反応の低分子ポリオルガノシロキ

- 15 -

機基のうちビニル基以外のものとして挙げられたものと同様のものが例示されるが、合成の容易なことと、得られるゲル状物の耐熱性から、メチル基が好ましい。シロキサン骨格は直鎖状でも分岐状でもさしつかえないが、合成の容易なことと、得られるゲル状物に良好な物理的性質を与えることから、直鎖状が好ましい。(B)成分の粘度は特に制限されるものではないが、作業性および合成の容易さから50～10,000^{mp}の範囲が好ましい。

(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合せる水素原子が0.5～5個、好ましくは0.8～1.8個となるような量である。ケイ素原子に結合せる水素原子の量が少なすぎると、架橋が十分に進行せず、ゲル状物が柔らかくなりすぎるばかりか、ビニル基の残存のために耐熱性が低下する。また、該水素原子の量が多すぎても、ゲル状物の耐熱性は低下する。

本発明で用いられる(C)成分の白金化合物は、

サンを除去して精製される。この場合、(A)は、原料ポリシロキサンの配合比や平衡化条件を適宜選択することにより、モノビニルポリオルガノシロキサンを主成分とし、ケイ素原子に結合せるビニル基を2個ないしそれ以上有するポリオルガノシロキサンや、ビニル基を全く含まないポリオルガノシロキサンを含む混合物として得ることができる。

本発明で用いられる(B)成分のポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、(A)のポリオルガノシロキサンのビニル基と反応してゲル状物を形成するもので、(A)のうちのケイ素原子に結合せる2個またはそれ以上のビニル基を含有するポリオルガノシロキサンと反応して、緩い網状構造を形成するために、1分子中に、ケイ素原子に結合せる水素原子が平均2個を超える数存在しなければならない。このような水素原子は、分子末端、分子の途中のいずれのケイ素原子に結合してもさしつかえない。(B)のケイ素原子に結合せる有機基は(A)のケイ素原子に結合せる有

- 16 -

(A)成分のビニル基と(B)成分のヒドロシリル基との間の付加反応を促進するためのもので、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、オレフィン、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとの反応で得られる錯体、白金配位化合物などが例示される。(C)成分の配合量は、上記の反応を生起せしめる量でよく、(A)成分に対し、白金元素の量として1～100ppmの範囲が適当である。

ゲル状物が透明性を必要としないとき、本発明の組成物に、必要に応じて無機質充填剤を添加して、用途に応じて作業性、硬化後の硬さ、機械的強さなどを調節することができる。このような無機質充填剤としては、無機質シリカ、シリカエアロゲル、沈澱シリカ、粉碎石英、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などが例示される。また、公知の反応抑制剤などを添加してもさしつかえない。

本発明の組成物は、(A)～(C)成分および必要に応じて充填剤および/または添加剤を配合する

- 17 -

- 327 -

- 18 -

ことによつて調製され、温または加熱により、硬化してゲル状物とすることができる。本発明の組成物は、高温で揮散ないし分解する反応抑制剤の存在下に単一容器内に保存してもよく、また、例えば(A)と(B)を同一容器で(C)を別容器、または(A)の一部と(B)、(A)の大部分と(C)という組合せで別々の容器に保存して、硬化直前に均一に混合し、減圧脱泡して用いてもよい。

本発明により、基材に対する優れた粘着性を有し、かつ硬化して耐熱性に優れ、物性の变化の少ない安定なゲル状物を形成するポリオルガノシロキサン組成物が得られた。

本発明の組成物は、電気・電子部品のボンディング、エンキャプレーション、人体模型の製作などに用いられる。

以下、本発明を合成例および実施例によつて説明する。合成例および実施例において、部はすべて重量部を示す。また、便宜上、調製した組成物とそれを硬化して得たゲル状物を、同一の番号で呼ぶことにする。

- 19 -

キサン、2356部のオクタメチルシクロテトラシロキサン、および24.2部の合成例1で用いたのと同様の乾燥活性白土を入れ、以下、合成例1と同様にして平衡化反応、戸過、および低分子ポリシロキサンの除去を行つて、25℃における粘度が3,500 cPのポリオルガノシロキサン混合物B-2が2170部得られた。

合成例3

両末端がジメチルビニルシリル基で閉塞され、ケイ素原子に結合せる有機基の28モル%がフェニル基であり、残余がメチル基である、25℃における粘度が4,100 cPの α , ω -ジビニルポリジオルガノシロキサン1,550部と、両末端がトリメチルシリル基で閉塞され、ケイ素原子に結合せる有機基の28モル%がフェニル基で残余がメチル基である、25℃における粘度が170 cPの α , ω -ジメチルポリジオルガノシロキサン150部を反応装置に入れ、1部のカセイカリを加えて150℃で7時間攪拌しつゝ加熱を行うことにより、平衡化反応を行つ

合成例1

攪拌装置、温度計、および蒸流冷却器を備えた反応装置に、14.2部のヘキサメチルジシロキサン、135部の重合度20の α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、2450部のオクタメチルシクロテトラシロキサン、および、あらかじめ150℃で2.4時間の条件で十分に乾燥して湿気を遮断した状態で保存した25.7部の活性白土を入れ、70℃で4時間の加熱を行つて、平衡化反応を行つた。反応後、冷却して、戸過によつて活性白土を除去し、ついで、攪拌装置を伴つた減圧単蒸留装置中で、20 torrの圧力のもとに140℃に2時間加熱して低分子ポリシロキサンを除去したところ、25℃における粘度が1,000 cPのポリオルガノシロキサン混合物B-1が2320部得られた。

合成例2

合成例1で用いたのと同様の装置を用い、6.6部のヘキサメチルジシロキサン、62部の重合度20の α , ω -ジビニルポリジメチルシロ

- 20 -

キサン、2356部のオクタメチルシクロテトラシロキサン、および24.2部の合成例1で用いたのと同様の乾燥活性白土を入れ、以下、合成例1と同様にして平衡化反応、戸過、および低分子ポリシロキサンの除去を行つて、25℃における粘度が1,600 cPで無色透明のポリオルガノシロキサン混合物B-3が1,290部得られた。

実施例1

組成物の調製

合成例1で得られたポリオルガノシロキサン混合物B-1、および下記のシロキサン、白金化合物を用い、第1表の配合比により均一に混合して組成物11~15を調製した。たゞし、組成物11は本発明によるもので、組成物12~15は比較例である。

ポリメチルハイドロジェンシロキサン B-1

直鎖状

末端基：トリメチルシロキシ基

粘度(25℃)：50 cP

ケイ素原子に結合せる水素原子：

0.88重量%

- 21 -

- 328 -

- 22 -

α, ω -ジビニルポリジメチルシロキサン V-1

粘度(25℃): 1,000 cP

ポリジメチルシロキサン M-1

末端基: トリメチルシロキシ基

粘度(25℃): 1,000 cP

白金化合物 P-1

塩化白金酸とテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンを加熱して得られたもの。

白金含有量: 白金として1.0重量%

第 1 表

組成物 %	配 合 比(部)				
	S-1	V-1	M-1	H-1	P-1
11	100			0.65	0.05
12 (比較例)		50	50	0.65	0.05
13 (比較例)		100		0.65	0.05

硬 化

これらの組成物11~13をそれぞれ70℃

- 25 -

ゲル状物の抽出実験

100部のゲル状物11を1,000部のキシレンに、25℃で3日間浸漬してのち、残存した固形のゲル状物を分別したところ、88部の固形分を回収した。得られたキシレン溶液より減圧でキシレンを留去して、11部の油状のポリシロキサンを得た。この油状物の赤外分光分析および遠赤外分光分析を行ったところ、ポリジメチルシロキサンの吸収は認められたが、ケイ素原子に結合した不飽和基に固有な吸収は認められなかった。比較例ゲル状物12について同様の抽出実験を行ったところ、48部のポリジメチルシロキサンが抽出された。

接着試験

直径50mm、深さ90mmの蓋のない円筒形金属容器内に、80mm×25mm×2mmの被着体を垂直に立て、組成物11または比較例組成物13を、被着体が40mmの高さまで埋まるように注入し、脱泡してのち100℃で1時間加熱し、組成物を硬化せしめてゲル状物を得た。硬化後、

- 25 -

で1時間加熱したところ、いずれも硬化して、いずれも透明な対応するゲル状物11~13を得た。ASTM D-1403に準拠してゲル状物の針入度を測定したところ、第2表の初期値に示すような値を得た。

耐熱試験

硬化して得られたゲル状物11~13を、200℃の空気循環式オープン中に入れて、針入度の経時変化の測定、および表面状態の変化の観察を行った。その結果は第2表に示すとおりである。

第 2 表

ゲル状物 %	針 入 度					表面状態 の 変 化
	初期値	200℃加熱後				
		100h	200h	300h	400h	
1 1	8 5	8 5	8 7	8 9	9 0	異常なし
1 2 (比較例)	7 8	7 4	7 5	7 5	7 6	オイルブリー ドがある
1 3 (比較例)	7 5	1 0	1 0	1 0	1 0	硬くなる

- 24 -

オートグラフ(島津製作所製)を用いて、引張速度500mm/minで被着体を金属容器から引き抜いて、ゲル状物と被着体との間の密着力および破壊破壊率を測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

被 着 体	組 成 物 %	密着力 kg	破壊破壊率 %
アルミニウム	11	2.00	100
	13(比較例)	1.00	50
ニッケル	11	2.40	100
	13(比較例)	1.15	50
エポキシ樹脂	11	1.95	100
	13(比較例)	0.95	80
フェノール樹脂	11	2.05	100
	13(比較例)	0.50	50
PBT樹脂	11	2.10	100
	13(比較例)	1.10	70

- 26 -

付加型シリコンゴムによる被覆試験

組成物 1 1 および比較例組成物 1 3 をそれぞれ直径 55 mm、深さ 19 mm のアルミシヤールに厚さ 10 mm まで注入し、100℃で1時間加熱してゲル状物を得た。ついで、ゲル状物の上に未硬化の T B E 5 2 5 R T V (東芝シリコン製、付加反応型シリコンゴム) を厚さ 3 mm に注入し、脱泡してのち 150℃で1時間加熱して硬化させた。硬化後、アルミシヤールを内容物とともに直径に沿って切断し、ゲル状物の状態を観察した。組成物 1 1 から得られたゲル状物は柔らかさと粘着性を保ち、異常が認められなかったのに対し、比較例組成物 1 3 から得られたゲル状物は硬くなっていた。

実施例 2

合成例 2 で得られたポリオルガノシロキサン混合物 B-2 と、実施例 1 で用いられたポリメチルヒドロジェンシロキサン H-1、白金化合物 P-1 を、次のような配合比で均一に混合して組成物 2 1 を得た。

- 27 -

さなかつた。

第 4 表

ゲル状 物 No	針 入 度					表面状態 の 変 化
	初期値	200℃加熱後				
		100h	200h	500h	400h	
2 1	8 8	9 0	9 1	9 2	9 4	異常なし

実施例 3

合成例 3 で得られたポリオルガノシロキサン混合物 B-3 に、下記のポリメチルヒドロジェンシロキサン H-2、および実施例 1 で用いられた白金化合物 P-1 を用いて、次のような配合比で組成物を得た。

ポリメチルヒドロジェンシロキサン B-2
ジメチルヒドロジェンシロキシ単位と Si
O₂ 単位から成る分岐状
粘 度 (25℃) : 30 cP
ケイ素原子に結合せる水素原子 : 0.90 重量%

- 29 -

B-2 100 部
H-1 0.52 部
P-1 0.05 部

この組成物 2 1 を 70℃で1時間加熱したところ、ゲル状に硬化した。得られたゲル状物 2 1 の針入度を、ASTM D-1405 に準拠して測定したところ、88 であつた。なお、実施例 1 と同様の抽出実験により、用いたポリオルガノシロキサン混合物 B-2 中のモノビニルポリジメチルシロキサンの割合を求めたところ、分子数として約 80% であつた。

組成物 2 1 およびそれから得られたゲル状物 2 1 について、実施例 1 と同様にして耐熱試験、接着試験、および被覆試験を行つたところ、いずれも実施例 1 における組成物 1 1 と同様の良好な結果を得た。すなわち、耐熱試験の結果は第 4 表に示すとおりである。また接着試験の結果、各種の被着体に対して良好な密着性を示し、経集破壊率はいずれも 100% であつた。被覆試験においても、ゲル状物はなんらの変化も示

- 28 -

配合比

B-3 100 部
H-2 1.5 部
P-1 0.1 部

このようにして得られた組成物を 150℃に 30 分間加熱したところ、ASTM D-1405 に準拠する針入度が 101 の柔らかいゲル状物を得た。このゲル状物はきわめて粘着性であり、200℃で 400 時間加熱後も針入度は 104 を示し、表面に異常は認められず、粘着性は失われなかつた。また、この組成物についてアルミニウムおよびフェノール樹脂に対して実施例 1 と同様の接着試験を行つたところ、いずれも経集破壊率が 100% であつた。

実施例 4

白金化合物 P-1 のかわりに 0.02 部の下記の白金化合物を用いるほかは実施例 1 の組成物 1 1 と同様にして、組成物を得た。

白金化合物 P-2

塩化白金酸とオクタノールを加熱して得られた

- 30 -

もの

白金含有量：白金として 5.6 重量%

これを 80℃で 1 時間加熱したところ、針入度 82 の粘着性のあるゲル状物を得た。このゲル状物を 200℃で 400 時間加熱したが、表面に異常はなく、針入度は 86 であつた。また、この組成物について、アルミニウムおよびエポキシ樹脂に対して実施例 1 と同様の接着試験を行つたところ、いずれも破壊率が 100% であつた。

特許出願人 東芝シリコン株式会社

代理人 古 谷 馨